

На правах рукописи



Петрова Юлия Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА**

Специальность 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Института естественных наук федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ
ОППОНЕНТЫ: Дёгтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»,
заведующий кафедрой аналитической химии

Первова Марина Геннадьевна,
кандидат химических наук, ФГБУН Институт
органического синтеза им. И.Я. Постовского
УрО РАН, старший научный сотрудник
лаборатории фторорганических соединений

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»,
г. Саратов

Защита состоится 26 июня 2014 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал учёного совета университета, (ауд. И-420)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Ямщиков
Леонид Фёдорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Прямое определение микроколичеств ионов металлов в различных объектах ограничено недостаточной чувствительностью и селективностью инструментальных методов, а также сложным составом матрицы. Необходимой стадией анализа в таких случаях является предварительное сорбционное концентрирование. При этом особое значение приобретает необходимость селективного концентрирования аналита, которое дает возможность «сброса матрицы», а, следовательно, возможность определения элемента в элюате менее селективными и более доступными методами, чем, к примеру, методы атомной спектроскопии.

Одним из наиболее распространенных способов модифицирования сорбентов в целях изменения их физико-химических свойств является закрепление органических реагентов на органической или неорганической матрице. Большинство исследователей в этих целях используют соединения, широко применяемые в фотометрическом, комплексонометрическом или гравиметрическом анализе: 8-оксихинолин, ЭДТА, 4-(2-пиридилазо)резорцин и многие другие [1]. В том случае, когда такие соединения образуют устойчивые комплексы с целым рядом ионов металлов, ожидать высокой селективности от сорбентов, содержащих на поверхности функциональные группы этих реагентов, не приходится. Например, с помощью таких выпускаемых промышленно сорбентов как Chelex 100, Dowex A-1, Wofatit MC 50, содержащих иминодиацетатные группы, очень сложно выделить индивидуальный ион металла. По этой причине поиск высокоселективных сорбентов до сих пор остается актуальной задачей.

Между тем, принцип достижения высокой селективности описан в литературе и заключается в минимальном удовлетворении геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов [2]. Таким образом, селективность сорбции может быть увеличена путем ослабления устойчивости комплексных соединений, образующихся в фазе сорбентов.

Перспективной матрицей для получения комплексообразующих сорбентов является хитозан. Данный материал обладает емкостью, сопоставимой с емкостью синтетических органических сорбентов, а также доступностью, биосовместимостью и нетоксичностью, что является важнейшим преимуществом с точки зрения «зеленой

химии». Хитозан способен образовывать комплексные соединения с широким кругом ионов металлов. Для достижения высокой селективности сорбции перспективным является сульфозетилирование хитозана. Данный вид модифицирования создает возможности для образования шестичленного хелатного цикла с участием amino-, сульфогрупп и иона металла, а также ослабляет основность атома азота аминогруппы, что должно приводить к дифференцированию свойств хитозана по отношению к ионам металлов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5745.2013.3, конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ в 2012 и 2013 г.

Степень научной разработанности темы. Анализ литературных данных показывает, что для концентрирования ионов металлов предложен широкий спектр сорбентов на основе хитозана. Однако в подавляющем большинстве работ, в которых исследуются сорбционные свойства таких материалов, сорбция проводится из индивидуальных растворов ионов металлов, реже – из растворов, содержащих два, три или четыре иона одновременно. Данные об исследовании свойств сорбентов на основе хитозана в сложных многокомпонентных растворах отсутствуют. Между тем эта информация является необходимой для разработки высокоселективных методик концентрирования ионов металлов.

Необходимо отметить, что свойства сорбентов на основе сульфозетилированных хитозанов ранее практически не исследовались.

Цель работы: выявление закономерностей селективного извлечения и концентрирования ионов переходных и щелочноземельных металлов сорбентами на основе хитозана в зависимости от степени его сульфозетилирования и выбор наиболее перспективных производных для разработки методик селективного определения ионов металлов в различных объектах.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение констант диссоциации функциональных групп таурина и несшитых N-2-сульфозетилхитозанов с различными степенями модифицирования; определение обменной емкости сорбентов на основе N-2-сульфозетилхитозанов по гидроксид-ионам, коэффициентов их влагоемкости.

2. Определение констант устойчивости комплексов, образуемых таурином и несшитыми N-2-сульфозетилхитозанами с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

3. Установление закономерностей влияния степени сульфозилирования хитозана на его сорбционные свойства по отношению к ионам металлов в статическом и динамическом режимах.

4. Оптимизация условий динамического концентрирования ионов металлов с использованием сорбента на основе N-2-сульфоэтилхитозана.

5. Разработка методик сорбционно-спектро스코пического определения ионов тяжелых металлов с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана.

6. Изготовление и электрохимическая аттестация угольно-пастовых электродов, модифицированных сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана как потенциометрических сенсоров для определения ионов серебра (I) и меди (II).

7. Разработка методики потенциометрического определения массовой доли серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

Научная новизна

1. Определены константы устойчивости комплексов таурина (2-аминоэтансульфокислоты) с ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), серебра (I), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II) и свинца (II).

2. Впервые определены константы устойчивости комплексов N-2-сульфоэтилхитозанов с различными степенями модифицирования с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

3. Впервые исследованы закономерности сорбционного концентрирования ионов металлов в зависимости от различных факторов сшитыми N-2-сульфоэтилхитозанами (СЭХ) с различными степенями модифицирования. Определены оптимальные условия выделения ионов меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Показано значительное влияние степени сульфозилирования хитозана на селективность сорбции серебра (I). Установлено, что в случае ионов переходных металлов преобладает донорно-акцепторное взаимодействие с атомом азота аминогруппы, в случае ионов щелочноземельных металлов и магния – ионный обмен.

4. Впервые изготовлены и электрохимически аттестованы угольно-пастовые электроды (УПЭ), модифицированные сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью модифицирования 0.5 (СЭХ 0.5). Показано значительное влияние степени модифицирования УПЭ на его свойства как потенциометрического сенсора для

определения меди (II) и серебра (I). С использованием электрода с наилучшими электрохимическими характеристиками впервые разработана и аттестована методика определения массовой доли серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

5. Впервые экспериментальным путем найдены оптимальные условия динамического сорбционного концентрирования ионов меди (II) СЭХ 0.5, на основании чего разработана методика сорбционно-спектроскопического определения данного иона в природных и питьевых водах.

Теоретическая и практическая значимость. Комплексное исследование протолитических, комплексообразующих и сорбционных свойств N-2-сульфоэтилхитозанов позволило установить связь между селективностью сорбции ионов металлов и степенью сульфэтилирования исследуемых сорбентов. Полученные данные могут использоваться для разработки методик извлечения серебра (I) и меди (II) из объектов сложного состава с последующим их определением различными инструментальными методами.

Разработана методика сорбционно-спектроскопического определения меди в природных и питьевых водах с селективным предварительным концентрированием с помощью сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 0.5. Диапазон определяемых концентраций меди составляет 0.001–0.1 мг/дм³. Оформлена заявка на изобретение (заявка № 2013113764 от 27.03.2013 г.).

Разработана и аттестована методика измерений массовой доли серебра в припоях оловянных и оловянно-свинцовых методом потенциометрического титрования с использованием в качестве индикаторного угольно-пастового электрода, модифицированного одним из исследуемых сорбентов. Свидетельство об аттестации выдано ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург (№ 251.0328/01.00258/2013 от 12.11.2013 г). Методика внедрена на НПО автоматики, г. Екатеринбург.

Методология и методы исследования. Для исследования комплексообразующих свойств таурина и N-2-сульфоэтилхитозанов использовался метод потенциометрического титрования. Поверхностно-структурные характеристики сорбентов на основе сшитых N-2-сульфоэтилхитозанов определены методом низкотемпературной сорбции азота. Термическая устойчивость сорбентов изучена термогравиметрическим методом. Коэффициент влагоемкости сшитых N-2-сульфоэтилхитозанов определен весовым методом. Значения обменной сорбционной емкости исследуемых материалов определены методом обратного потенциометрического титрования. Большая часть сорбционных свойств сшитых N-2-

сульфоэтилхитозанов исследована при совместном присутствии ионов металлов в растворе, что позволяет учитывать их взаимное влияние и напрямую выявлять селективные свойства исследуемых материалов. Другой особенностью используемого в настоящей работе методологического подхода является исследование селективных свойств сорбентов в зависимости от степени их сульфозилирования. Для контроля за содержанием ионов металлов в растворах до и после сорбции использовались метод атомно-абсорбционной спектроскопии и метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Электрохимические свойства угольно-пастовых электродов исследованы в зависимости от содержания в пасте сшитого хитозана со степенью сульфозилирования 0.5.

Степень достоверности и апробации результатов. Достоверность результатов подтверждается использованием современных методов исследования, использованием для контроля концентраций ионов металлов в растворах до и после сорбции современного спектроскопического оборудования, хорошей воспроизводимостью данных. Полученные в настоящем исследовании закономерности хорошо согласуются с литературными данными для немодифицированного хитозана. Правильность полученных результатов в ряде случаев подтверждена также методом добавок.

Положения, выносимые на защиту.

1. Данные об устойчивости комплексов ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), серебра (I), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II) и свинца (II) с 2-аминоэтансульфокислотой (таурином).
2. Данные об устойчивости комплексов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), серебра (I), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II) и свинца (II) с несшитыми хитозанами с различными степенями сульфозилирования.
3. Закономерности влияния различных факторов на селективность извлечения ионов серебра(I) и меди(II) из растворов сложного состава в статических и динамических условиях в зависимости от степени модифицирования сульфозильными группами сшитых глутаровым альдегидом хитозанов. Различный механизм сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана.

4. Оптимальные условия сорбции ионов меди (II) сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью модифицирования 0.5 (СЭХ 0.5) в динамических условиях.

5. Методика сорбционно-спектроскопического определения меди в природных и питьевых водах с использованием для предварительного концентрирования СЭХ 0.5.

6. Электрохимические свойства угольно-пастовых электродов (УПЭ) с различным содержанием СЭХ 0.5 как потенциометрических сенсоров для определения меди (II) и серебра (I).

7. Аттестованная методика потенциометрического определения массового содержания серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с использованием в качестве индикаторного электрода УПЭ с наилучшими электрохимическими характеристиками.

Апробация работы. Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2011» (Одесса, 2011 г.), VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012» (г. Уфа, 2012 г.), XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012 г.), IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012 г.), I Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2012» (Казань, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012» (Одесса, 2012 г.), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.), XII Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии» (Москва, 2013 г.), II Международной научно-практической конференции «На стыке наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2014 г.).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований, систематизации и интерпретации полученных результатов, написании статей совместно с соавторами.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 работ, в том числе 2 в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 – в периодически издаваемых

русских журналах, 7 – в сборниках трудов и материалов, 2 – в виде тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, включающего 228 библиографических ссылок. Работа изложена на 182 листах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 32 таблицы и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. **В первой главе** систематизирована информация о сорбционных свойствах материалов на основе хитозана по отношению к меди (II) и серебру (I). Отмечено крайне малое количество исследований, посвященных исследованию сорбции в конкурентных условиях. Описаны свойства угольно-пастовых электродов как потенциометрических сенсоров для определения меди (II) и серебра (I). Отмечено значительное влияние введения модификатора на электрохимические свойства данного типа электродов.

Во второй главе диссертации описаны объекты и экспериментальные методы исследования.

N-2-сульфоэтилхитозаны с различной степенью замещения (СЗ) атомов водорода аминоксипы (0.3, 0.5, 0.7 и 1.0) получены в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН) под руководством к.х.н. А.В. Пестова. Для получения водонерастворимых сорбентов осуществляли сшивку полученных модифицированных полимеров глутаровым альдегидом в солянокислой среде с последующим промыванием сорбента раствором щелочи, а затем деионизованной водой до нейтрального значения pH среды. Состав и строение полимеров и сорбентов на их основе установлены методами элементного анализа (автоматический анализатор фирмы «Perkin Elmer»), ЯМР (спектрометр DRX-400 «Bruker BioSpin») и ИК-спектроскопии (спектрометр «Spectrum-One», Perkin Elmer) в ИОС УрО РАН.

Растворы таурина, N-2-сульфоэтилхитозанов, нитратов, хлоридов и/или ацетатов магния, кальция, кобальта(II), стронция, бария, меди(II), никеля(II), марганца(II), цинка, свинца(II), кадмия(II), серебра(I) готовили растворением точной навески в необходимом объеме деионизованной воды.

Константы диссоциации таурина и несшитых N-2-сульфоэтилхитозанов определяли методом потенциометрического титрования. Расчет проводили с использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха и модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха, соответственно. Константы устойчивости комплексов, образуемых таурином и N-2-сульфоэтилхитозанами с ионами металлов, также определяли по данным потенциометрического титрования с использованием для расчета формул, описанных в [3, 4].

Свойства сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозанов (СЭХ) в статических условиях исследовали методом ограниченного объема. При исследовании сорбции ионов металлов в динамических условиях пропускали раствор, содержащий ионы металлов, через патрон с сорбентом. Выходящий из патрона раствор собирали определенными порциями. Значения pH растворов создавали буферными растворами (аммиачным, ацетатным или аммиачно-ацетатным) с помощью иономера И-160МИ, оснащенного стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Для расчета сорбируемости определяли концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометрах SOLAAR M6 и iCAP 6500, соответственно.

Термический анализ образцов сшитого N-2-сульфоэтилхитозана проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (ЦКП ИЕН ФГАОУ УрФУ). Исследование структурных характеристик сорбентов проводили на анализаторе площади поверхности и пористости Micromeritics Tristar II 3020 (ЦКП ИЕН ФГАОУ УрФУ).

Пасту для изготовления угольно-пастовых электродов (УПЭ) готовили, смешивая модификатор (сшитый N-2-сульфоэтилхитозан), графитовый порошок спектральной чистоты, а также связующее пасту низкомолекулярное органическое вещество (парафиновое масло). Полученную смесь помещали в пластмассовый инертный корпус с поршнем и медным токоотводом. Исследование электрохимических свойств изготовленных сенсоров проводили путем измерения разности потенциалов индикаторного УПЭ и двухключевого хлоридсеребряного электрода ЭСр-10101 в растворах меди(II) и серебра(I) с помощью милливольтметра АВМ-4307.

Учитывая, что селективные свойства исследуемых сорбентов во многом определяются свойствами таурина и N-2-сульфоэтилхитозанов, **в третьей главе** исследованы протолитические и комплексообразующие свойства этих соединений.

Рассчитанные по данным потенциометрического титрования значения показателей констант кислотной диссоциации сульфо- и аминогрупп в составе таурина составили 1.68 ± 0.07 и 8.93 ± 0.02 , что согласуется с литературными данными. Значения показателей констант кислотной диссоциации аминогрупп в составе N-2-сульфоэтилхитозанов уменьшаются с увеличением степени их модифицирования и составляют 6.06, 5.84 и 5.00 для хитозанов со степенями сульфэтилирования 0.3, 0.5 и 0.7, соответственно.

По результатам исследования комплексообразующих свойств таурина (таблица 1) установлено, что данное соединение образует наиболее устойчивые комплексные соединения с ионами щелочноземельных металлов, магния, меди (II) и серебра (I).

N-2-сульфоэтилхитозаны устойчивых комплексов с ионами щелочноземельных металлов не образуют. Однако данные соединения также, как и таурин, образуют наиболее устойчивые комплексы с ионами меди (II) и серебра (I) (таблица 2). Устойчивость комплексов с остальными ионами переходных металлов уменьшается с увеличением степени сульфэтилирования хитозана.

Таблица 1 – Логарифмы констант устойчивости комплексов ионов металлов с таурином ($\mu = 0.1$ моль/дм³, KCl (KNO₃), T=293±2 K)

Ион металла	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Mg(II)	2.80 ± 0.26	6.28 ± 0.02
Ca(II)	2.78 ± 0.13	6.25 ± 0.02
Sr(II)	2.57 ± 0.17	6.18 ± 0.01
Ba(II)	2.46 ± 0.18	6.17 ± 0.02
Cu(II)	3.56 ± 0.07	6.52 ± 0.20
Zn(II)	–	5.00 ± 0.03
Ni(II)	2.77 ± 0.05	5.52 ± 0.14
Co(II)	2.09 ± 0.34	5.37 ± 0.10
Mn(II)	–	5.28 ± 0.07
Ag(I)	3.05 ± 0.05	6.41 ± 0.01
Cd(II)	2.78 ± 0.03	5.28 ± 0.11

Таблица 2 – Логарифмы констант устойчивости комплексов ионов металлов с N-2-сульфоэтилхитозанами ($\mu = 0.1$ моль/дм³, KCl (KNO₃), T=293±2 K)

Ион металла	Степень замещения атомов водорода аминогруппы хитозана					
	0.3		0.5		0.7	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Ag(I)	3.9	7.2	3.7	5.9	3.65	6.77
Cu(II)	3.8	7.2	3.5	5.8	4.07	7.48
Zn(II)	2.9	–	2.3	–	–	–
Ni(II)	2.5	–	3.4	–	–	–
Co(II)	2.2	–	3.0	–	неуст.	–
Mn(II)	1.9	–	–	–	–	–
Cd(II)	2.6	–	1.9	–	неуст.	–
Pb(II)	2.9	–	2.1	–	неуст.	–

Таким образом, таурин и несшитые N-2-сульфоэтилхитозаны являются перспективными прекурсорами для синтеза сорбентов, высокоселективных по отношению к меди (II) и серебру (I).

В четвертой главе представлены результаты исследования сорбционных свойств сшитых глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозанов (СЭХ) в зависимости от различных факторов.

Значения сорбционной обменной емкости по гидроксид-ионам уменьшаются от 1.9 до 1.6 ммоль/г с увеличением степени сульфоэтилирования сорбентов. Исследуемые материалы являются термически устойчивыми вплоть до 200 °С, обладают удельной площадью поверхности менее 0.25 м²/г.

Результаты исследования влияния природы буферного раствора на селективность сорбции ионов металлов сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью сульфоэтилирования 0.3 (СЭХ 0.3) приведены на рисунке 1. Видно, что СЭХ 0.3 селективно извлекает ионы меди (II) и серебра (I) из аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов, содержащих ряд ионов переходных и щелочноземельных металлов. Зависимости сорбируемости ионов металлов от рН, полученные в аммиачном (рисунок 1б) и аммиачно-ацетатном (рисунок 1а) буферных растворах, отличаются друг от друга. В частности, из аммиачного буферного раствора ионы меди (II) и серебра (I) извлекаются в большей степени, чем из аммиачно-ацетатного. Это связано с тем, что в случае аммиачного буферного раствора значения рН, соответствующие максимальному извлечению рассматриваемых ионов, не совпадают. При этом из аммиачно-ацетатного буферного раствора ионы меди (II) и серебра (I) в максимальной степени извлекаются при одинаковых значениях рН – 6.5–7.5. Поскольку количество сорбционных центров ограничено, это приводит к уменьшению степени извлечения ионов металлов из аммиачно-ацетатного буферного раствора по сравнению с аммиачным.

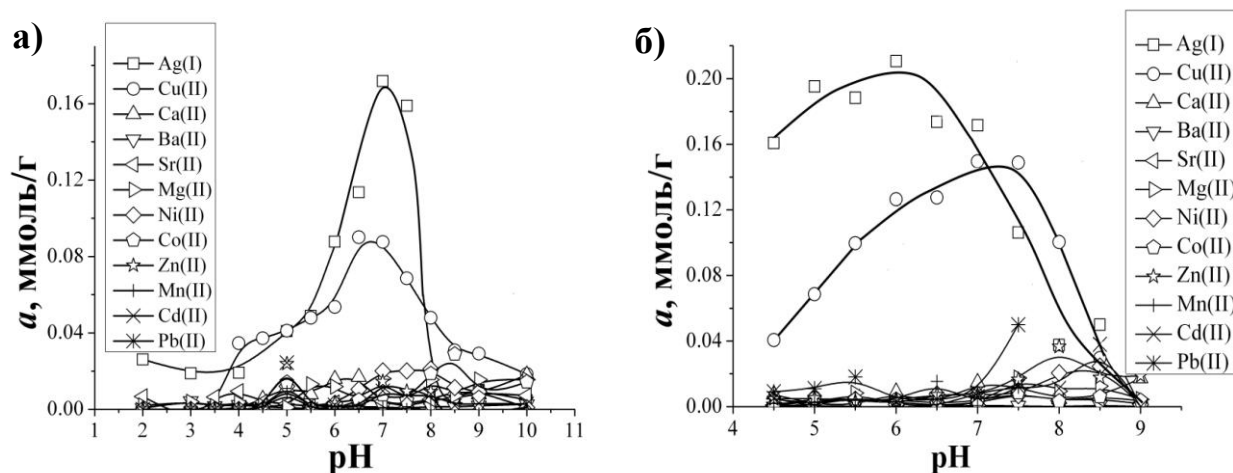


Рисунок 1 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов СЭХ 0.3 а) аммиачно-ацетатный; б) аммиачный буферные растворы.

$$C_{\text{исх Me(II)}} = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

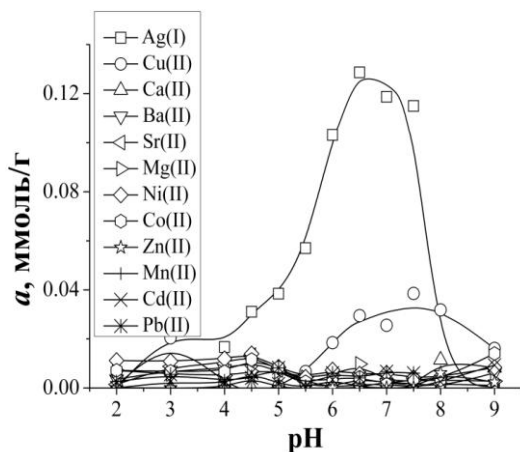


Рисунок 2 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов СЭХ 1.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор). $C_{исх} Me(II) = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

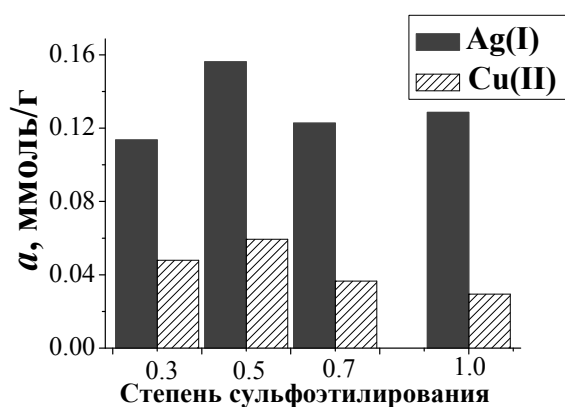


Рисунок 3 – Влияние степени сульфэтилирования хитозана на сорбируемость меди (II) и серебра (I) в условиях конкурентной сорбции (аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.5)

Наблюдаемая закономерность может быть объяснена различными причинами. Во-первых, появление в составе хитозана сульфэтильных групп приводит к уменьшению основности атомов азота аминогруппы. Серебро (I) по классификации Пирсона является «мягкой кислотой», следовательно, устойчивость образуемых им

в фазе сорбента комплексов возрастает с уменьшением электроотрицательности донорного атома азота. Во-вторых, при появлении в составе хитозана сульфэтильных групп в аммиачно-ацетатном буферном растворе появляется возможность образования на поверхности сорбентов смешаннолигандных

Следует отметить, что из ацетатного буферного раствора СЭХ 0.3 извлекаются ионы цинка (II) и меди (II), однако интервал сорбции данных ионов очень узок (pH 6.0–6.5), что делает данный буферный раствор неоптимальным для концентрирования ионов металлов.

На рисунке 2 приведены зависимости сорбируемости ионов металлов от pH сорбентом со степенью модифицирования 1.0 (СЭХ 1.0). Видно, что с увеличением степени модифицирования хитозана селективность сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) увеличивается. Это подтверждается данными, приведенными на рисунке 3, и соответствующими значениями коэффициентов селективности, рассчитанными как отношение коэффициентов распределения ионов серебра(I) и меди(II) (таблица 3).

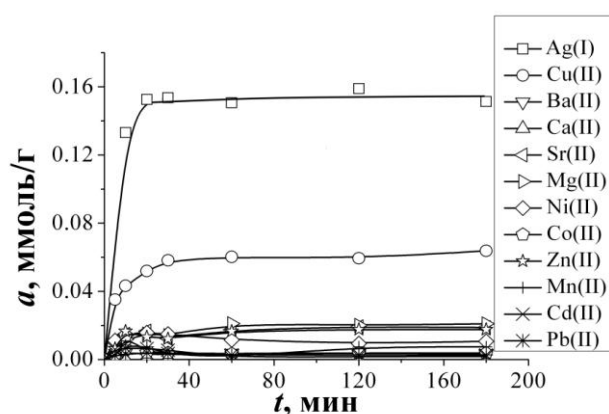
Таблица 3 – Влияние степени сульфэтилирования хитозана на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

СЗ	$K_{Ag/Cu}$		
	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0
0.3	1.8	1.3	3.0
0.5	5.4	4.5	2.6
0.7	7.1	10.9	6.0
1.0	16.6	20	17.3

комплексов, отличных по составу и строению (за счет участия в комплексообразовании донорных атомов кислорода сульфогрупп) от аналогичных, которые могут образовываться на поверхности немодифицированного хитозана. Устойчивость таких смешаннолигандных комплексов для серебра (I) и меди (II) может значительно отличаться.

При исследовании сорбции ионов переходных металлов СЭХ 0.5 из индивидуальных растворов установлено, что также как и при совместном присутствии, в наибольшей степени сорбентом извлекаются ионы меди(II) и серебра(I). Следовательно, высокая селективность исследуемых материалов обусловлена низкой устойчивостью комплексов, образуемых функциональными группами сорбентов с мешающими ионами металлов.

На рисунке 4 в качестве примера приведены кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭХ 0.5. Результаты изучения кинетики сорбции ионов металлов сшитыми N-2-сульфоэтилхитозанами указывают на то, что уже в первые 30 минут



контакта фаз исследуемыми материалами в значительной степени извлекаются ионы меди(II) и серебра(I).

Рисунок 4 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭХ 0.5 (одновременное присутствие ионов в растворе). $C_{исх}(Me) = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.5

В случае СЭХ 0.5 и СЭХ 0.7 дальнейшего увеличения сорбируемости при большем времени контакта фаз не наблюдается. Для СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0 сорбируемость меди (II) и серебра (I) после резкого возрастания в первые моменты контакта фаз медленно увеличивается и достигает максимального значения в течение суток.

На рисунке 5 приведены изотермы сорбции ионов металлов СЭХ 0.5. Наибольшая сорбируемость реализуется для ионов меди (II) и серебра (I). Изотермы сорбции обработаны по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Редлиха-Петерсона. Для всех ионов металлов наибольшие значения коэффициентов корреляции получены для модели Редлиха-Петерсона, что свидетельствует о том, что поверхность сорбента является неоднородной. Неоднородность поверхности объясняется наличием сульфо-, гидроксо- и первичных и вторичных аминогрупп, отличающихся по химической активности.

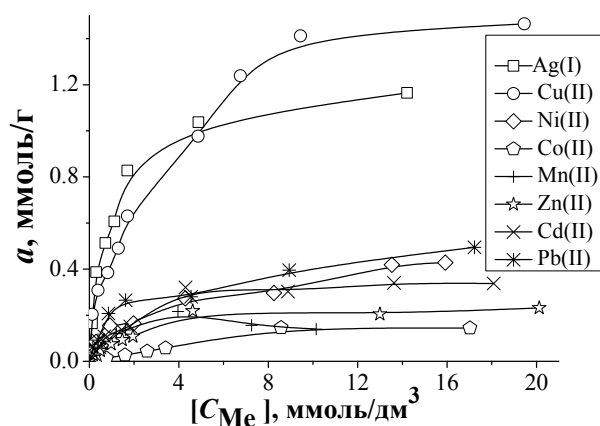


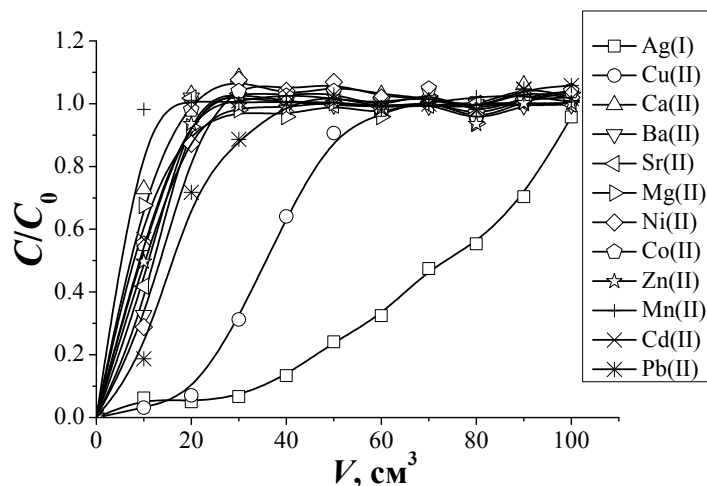
Рисунок 5 – Изотермы сорбции ионов металлов СЭХ 0.5. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.0. T=293±2 К

В таблице 4 приведены значения сорбционной емкости СЭХ 0.5 по ионам металлов (a_m , ммоль/г), а также значения параметра K_F уравнения Фрейндлиха, который является количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента. Из представленных данных видно, что наибольшим сродством сорбент обладает по отношению к ионам серебра(I), а наибольшей емкостью по ионам меди(II). Емкость СЭХ 0.5 по остальным ионам металлов не превышает 0.5 ммоль/г.

Таблица 4 – Некоторые константы изотерм сорбции для СЭХ 0.5

Модель	Параметр	Ион металла							
		Cu(II)	Ag(I)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Mn(II)	Ni(II)
Ленгмюра	a_m	1.717	1.230	0.245	0.259	0.444	0.479	0.187	0.471
Фрейндлиха	K_F	0.515	0.587	0.028	0.086	0.130	0.181	0.099	0.136

Получены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов сорбентами на основе N-2-сульфоэтилхитозанов. На рисунке 6 в качестве примера



приведены соответствующие зависимости для СЭХ 1.0.

Рисунок 6 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭХ 1.0. Одновременное присутствие ионов металлов в растворе. $C_{исх}(Me) = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.5. $g_{сорб} = 0.1000$ г. Скорость пропускания раствора 1 см³/мин

По динамическим выходным кривым рассчитаны динамические обменные емкости (ДОО) сорбентов по ионам металлов и приведены в таблице 5. ДОО по ионам меди(II) и серебра(I) сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозанов с увеличением степени модифицирования уменьшаются. Для ионов свинца (II), магния, стронция, кальция и бария наблюдается обратная зависимость. Вероятно, это связано, во-первых, с понижением основности атома азота аминогруппы и, как следствие, уменьшением устойчивости комплексных

соединений ионов переходных металлов с функциональными группами сорбента. Во-вторых, поскольку сульфогруппы обладают ионообменными свойствами, увеличение их содержания в составе сорбента приводит к увеличению степени извлечения ионов щелочноземельных металлов, сорбирующихся в основном по ионообменному механизму. ДОЕ исследуемых хитозанов по ионам никеля (II), кобальта (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II) с увеличением СЗ сорбента изменяются сложным образом, но принимают при этом невысокие значения.

Таблица 5 – Влияние степени сульфозетилирования хитозана на значение динамической обменной емкости (ДОЕ) в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.5. $C_{исх}(Me) = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $g_{сорб} = 0.1000$ г. Скорость пропускания раствора 1 см³/мин

СЗ	ДОЕ, мкмоль/г											
	Ag	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Cd	Pb	Mg	Ca	Sr	Ba
0.3	128.6	79.0	11.1	2.6	3.8	0.3	3.4	3.3	0.0	0.0	0.4	0.1
0.5	90.0	31.4	6.0	2.2	2.2	1.7	4.9	2.2	1.2	2.0	0.8	0.9
0.7	85.2	43.0	12.8	5.4	7.0	3.9	8.9	8.6	3.9	6.6	5.1	3.3
1.0	71.6	31.4	10.2	6.1	5.4	0.4	4.6	10.9	10.7	7.2	10.6	4.5

Установлено, что с поверхности сорбентов со степенями сульфозетилирования 0.5 и 1.0 ионы меди(II) и серебра(I) в динамических условиях полностью десорбируются 0.1 моль/дм³ раствором азотной кислоты.

Пятая глава посвящена разработке методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди с использованием для ее предварительного концентрирования сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфозетилхитозана со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 (СЭХ 0.5). Установлено, что количественное извлечение меди СЭХ 0.5 наблюдается в диапазоне концентраций 0.001–0.1 мг/дм³ при использовании для ее концентрирования 0.1000 г сорбента и пропускании через патрон 100.0 см³ раствора. Предложена методика, заключающаяся в пропускании предварительно подготовленной пробы через патрон с сорбентом. Подготовка пробы заключается в добавлении концентрированной азотной кислоты и нескольких капель концентрированного раствора пероксида водорода и кипячении в течение 20 минут для разрушения органических соединений. После охлаждения раствора для восстановления железа (III) добавляют к нему раствор гидроксиламина, доводят pH аммиачно-ацетатным буферным раствором до 6.0 и пропускают полученный раствор через патрон с СЭХ 0.5. Элюируют медь 10.0 см³ 0.1 моль/дм³ раствором азотной кислоты, полученный элюат анализируют методами атомной спектроскопии.

Показано, что применение для концентрирования меди СЭХ 0.5 позволяет значительно упростить состав элюата по сравнению с исходной пробой: степень извлечения мешающих ионов металлов не превышает 10 % (исключение составляет железо, степень извлечения которого равна 15%). Медь при этом извлекается количественно (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты концентрирования металлов, содержащихся в природных и питьевых водах, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией до и после концентрирования с помощью СЭХ 0.5

Металл	Найдено металла в пробе воды, мкг	Найдено металла в элюате, мкг	Степень извлечения металла, %
Анализ водопроводной воды, г. Екатеринбург			
Cu	9.0±0.2	8.7±0.5	96.7
Ni	5.7±0.8	0.22±0.05	3.9
Co	1.14±0.01	0.02±0.01	1.8
Zn	63±5	4.1±0.1	6.5
Cd	1.27±0.06	0.00	0.0
Pb	2.35±0.01	0.21±0.01	8.9
Mn	18±1	0.26±0.01	1.4
Fe	260±4	11.3±0.1	4.3
Mg	38400±800	32±1	0.1
Ca	17700±1300	24±1	0.1
Sr	17±1	0.08±0.02	0.5
Ba	2.3±0.1	0.09±0.01	3.9
Анализ воды из р. Исеть, г. Екатеринбург			
Cu	2.5±0.1	2.42±0.04	96.8
Ni	2.0±0.2	0.16±0.01	8.0
Co	0.33±0.08	0.02±0.01	6.1
Zn	32±4	3.0±0.1	9.4
Cd	1.16±0.06	0.00	0.0
Pb	2.50±0.02	0.18±0.01	7.2
Mn	85±4	0.46±0.02	0.5
Fe	25.4±0.3	3.8±0.1	15.0
Mg	60200±1600	14.3±0.2	0.02
Ca	2100±100	24.1±0.4	1.1
Sr	22.3±0.1	0.18±0.01	0.8
Ba	2.1±0.2	0.07±0.01	3.3

Правильность предложенной методики подтверждена методом «введено-найденно» (таблица 7). Оформлена заявка на изобретение («Способ определения меди в природных и питьевых водах» / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов. Заявка № 2013113764 от 27.03.2013 г.).

Таблица 7 – Результаты определения меди в водах г. Екатеринбурга методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией с предварительным концентрированием СЭХ 0.5

Введено меди, мкг/дм ³	Найдено меди в водопроводной воде г. Екатеринбурга, мкг/дм ³	Введено меди, мкг/дм ³	Найдено меди в воде р. Исеть, г. Екатеринбург, мкг/дм ³
0	43.3±2.3	0	12.1±0.2
30	74.5±2.5	10	21.1±0.7
60	101.1±3.3	20	31.6±0.1

Шестая глава посвящена изготовлению угольно-пастовых электродов, в различной степени модифицированных СЭХ 0.5, и исследованию их электрохимических свойств как потенциометрических сенсоров для определения меди (II) и серебра (I).

Изготовлены электроды с различным содержанием СЭХ 0.5 (0.0, 5.0, 10.0, 20.0 и 30.0 масс. %). Для исследования свойств электродов выбрано значение pH 6.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор), как отвечающее максимальной степени извлечения ионов серебра (I) и наименьшему мешающему влиянию ионов меди (II). Основные электрохимические характеристики сенсоров как ионоселективных электродов для определения меди(II) и серебра(I) приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам меди (II). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

Электрод	Содержание модификатора, масс. %	Область линейности электродной функции, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рCu	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	0.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	40.2	$1 \cdot 10^{-6}$
2	5.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	36.3	$5.7 \cdot 10^{-7}$
3	10.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	40.2	$3.2 \cdot 10^{-7}$
4	20.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	37.2	$7.9 \cdot 10^{-7}$
5	30.0	$10^{-5} - 10^{-2}$	37.0	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Таблица 9 – Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

Электрод	Содержание модификатора, масс. %	Область линейности электродной функции, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рAg	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	0.0	$10^{-6} - 10^{-3}$	96.8	$3.2 \cdot 10^{-7}$
2	5.0	$10^{-7} - 10^{-3}$	86.6	$1.0 \cdot 10^{-7}$
3	10.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	82.9	$6.3 \cdot 10^{-8}$
4	20.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	83.9	$1.0 \cdot 10^{-7}$
5	30.0	$10^{-6} - 10^{-3}$	106.4	$7.1 \cdot 10^{-7}$

Из приведенных данных видно, что наименьшим пределом обнаружения меди (II) и серебра (I) обладает электрод с 10% содержанием модификатора. По своим характеристикам данный сенсор не уступает выпускаемым промышленностью электродам с кристаллическими мембранами и выгодно отличается от них возможностью удобной регенерации поверхности. Все изготовленные сенсоры в аммиачно-ацетатном буферном растворе обладают сверхнернстовской крутизной электродной функции.

Для сенсора с наилучшими электрохимическими характеристиками определены время отклика (таблица 10) и коэффициенты потенциометрической селективности методом непрерывных растворов (таблица 11).

Таблица 10 – Время отклика УПЭ № 3 на ионы серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

ΔC , моль/дм ³	$0 \rightarrow 10^{-6}$	$10^{-6} \rightarrow 10^{-5}$	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$	$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$	$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$
t , с	300	200	90	60	30

Таблица 11 – Коэффициенты потенциометрической селективности УПЭ № 3, определенные методом непрерывных растворов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

	Ион металла								
	Ni ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Na ⁺	K ⁺
$-\lg K_{Ag/Me}$	4.64	4.40	4.38	4.11	3.16	3.06	4.41	3.04	3.04

В **седьмой главе** описана разработка методики потенциометрического определения содержания серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

Предложенная методика заключается в растворении навески припоя в смеси винной, азотной и соляной кислот при умеренном нагревании. В этом случае образец припоя растворяется с образованием небольшого количества хлорида серебра(I). Растворение осадка достигается при добавлении концентрированного раствора аммиака при значениях pH от 7.5 до 9.0 в зависимости от содержания серебра в припое. Полученный таким образом раствор титруют 0.01 моль/дм³ раствором йодида калия с использованием для индикации конечной точки титрования УПЭ с 10% содержанием модификатора (СЭХ 0.5). Кривые титрования, полученные при различных значениях pH титруемого раствора, приведены на рисунке 7. С увеличением содержания аммиака в системе (увеличением значения pH) скачок на кривой титрования значительно уменьшается. Наблюдаемая закономерность объясняется связыванием серебра в аммиачный комплекс.

Таким образом, показано, что при переводе образующегося в процессе растворения припоя хлорида серебра в раствор с помощью концентрированного раствора аммиака следует создавать в растворе как можно меньшее значение pH.

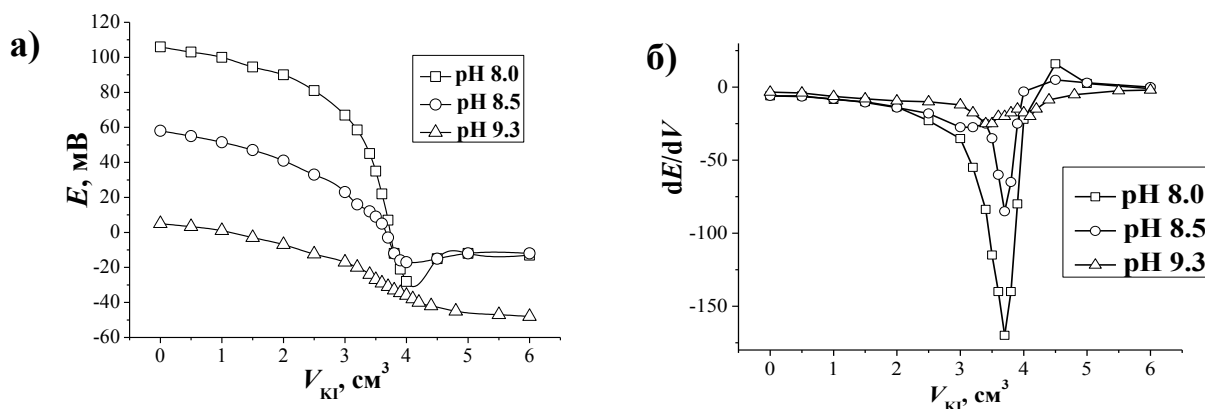


Рисунок 7 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые титрования аликвотной части раствора, полученного при растворении навески припоя, при различных исходных значениях pH 0.0100 моль/дм³ раствором йодида калия. Индикаторный электрод № 3

В таблице 12 приведены результаты определения серебра с использованием предложенной методики в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

Таблица 12 – Результаты определения серебра в припоях различных марок методом осадительного потенциометрического титрования

Марка припоя	Массовые доли элементов в припое, %				Найдено серебра, %
	Sn	Pb	Ag	Sb	
ПСрОС 3-58, Россия	57.8±1.0	38.7±1.7	3.0±0.4	0.5±0.3	3.04±0.13
ISO-Core производства FELDER GmbH Loettechnik, Германия	96	0	4	0	3.23±0.11
Pro'sKit Industries Co., Ltd, Тайвань	62	36	2	0	1.85±0.05

Нами проведена аттестация разработанной методики. Свидетельство об аттестации методики измерений выдано Уральским научно-исследовательским институтом метрологии г. Екатеринбург (№ 251.0328/01.00258/2013 от 12.11.2013 г). Методика внедрена на ФГУП «НПО автоматики имени академика Н. А. Семихатова».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом потенциометрического титрования определены значения констант диссоциации функциональных групп таурина и N-2-сульфоэтилхитозанов. Показано, что с увеличением степени сульфэтилирования хитозана основность аминогруппы в его составе уменьшается. Впервые определены значения сорбционной обменной емкости сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозана по гидроксид-ионам. Показано,

что с увеличением степени сульфозетилирования хитозана значения его коэффициентов влагоемкости увеличиваются.

2. Методом потенциометрического титрования впервые определены значения констант устойчивости комплексов, образуемых таурином и несшитыми N-2-сульфозетилхитозанами с ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка, марганца (II), кадмия, серебра (I), свинца (II), магния, кальция, стронция и бария. Показано, что с увеличением степени сульфозетилирования хитозана устойчивость комплексов полимера с ионами металлов уменьшается. Исключение составляют ионы меди (II) и серебра (I), для которых устойчивость комплексов в гораздо меньшей степени зависит от содержания сульфогрупп в составе хитозана.

3. Впервые исследовано влияние природы буферного раствора и степени сульфозетилирования на селективные свойства сорбентов на основе N-2-сульфозетилхитозанов. Показано, что исследуемые материалы селективно извлекают ионы меди (II) и серебра (I) из аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов в присутствии эквимольных количеств мешающих ионов (кобальта (II), никеля (II), цинка, марганца (II), кадмия, магния, кальция, стронция и бария). В статических условиях увеличение степени сульфозетилирования полимера приводит к увеличению селективности извлечения ионов серебра (I) по сравнению с ионами меди (II).

4. Впервые исследована кинетика сорбции ионов металлов при совместном присутствии в растворе сорбентами на основе N-2-сульфозетилхитозанов. Установлено, что исследуемыми материалами в значительной степени извлекаются ионы меди (II) и серебра (I) уже в первые моменты контакта фаз.

5. Впервые показано, что с увеличением степени сульфозетилирования извлечение ионов меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава в динамических условиях уменьшается, а ионов магния, кальция, стронция, бария – увеличивается. Установлен различный механизм сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами: в случае ионов переходных металлов преобладает донорно-акцепторное взаимодействие с атомом азота аминогруппы, в случае ионов щелочноземельных металлов и магния – ионный обмен.

6. Впервые построены изотермы сорбции ионов металлов сорбентом на основе хитозана со степенью сульфозетилирования 0.5. Значения сорбционной емкости исследуемого материала получены путем обработки изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра и составляют 1.71 и 1.23 ммоль/г для ионов меди (II) и серебра (I)

соответственно. Сорбционная емкость материала по ионам кобальта (II), цинка, кадмия, свинца (II), марганца (II) и никеля (II) не превышает 0.5 ммоль/г.

7. Определены оптимальные условия концентрирования меди сорбентом на основе хитозана со степенью сульфэтилирования 0.5 в динамических условиях. На основании полученных результатов разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах.

Оформлена заявка на изобретение – «Способ определения меди в природных и питьевых водах», заявка № 2013113764 от 27.03.2013 г.

8. Впервые изготовлены угольно-пастовые электроды, в различной степени модифицированные сшитым хитозаном со степенью сульфэтилирования 0.5. Наименьшим пределом обнаружения меди (II) и серебра (I), равным $3.2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ и $6.3 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, соответственно, обладает ионоселективный электрод с 10 % содержанием модификатора. Определено время отклика данного сенсора и значения коэффициентов потенциометрической селективности по отношению к ионам кальция, никеля (II), кобальта (II), свинца (II), меди (II), цинка, стронция, натрия и калия.

9. Разработана новая методика потенциометрического определения массовой доли серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с использованием в качестве индикаторного угольно-пастового электрода, модифицированного сшитым N-2-сульфэтилхитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5.

Получено свидетельство об аттестации методики измерений, выданное Уральским научно-исследовательским институтом метрологии г. Екатеринбург (№ 251.0328/01.00258/2013 от 12.11.2013 г).

Список цитированной литературы

1. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 173 с.

2. Котов, А. В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов / А. В. Котов // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43. – № 5. – С. 937–951.

3. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М. : Мир, 1979. – 376 с.

4. Acar, N. Interactions of polymer–small molecule complex with cupric (II) ions in aqueous ethanol solution / N. Acar, T. Tulun // Eur. Polym. J. – 2001. – V. 37. – № 8. – P. 1599–1605.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

В рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Петрова, Ю. С. Потенциометрическое исследование комплексообразования таурина с ионами металлов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 5. – С. 697–701.

2. Пестов, А. В. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана / А. В. Пестов, Ю. С. Петрова, А. В. Бухарова, Л. К. Неудачина, О. В. Корякова, Е. Г. Маточкина, М. И. Кодесс, Ю. Г. Ятлук // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 2. – С. 290-293.

В других изданиях:

3. Петрова, Ю. С. Константы устойчивости комплексов сульфоэтилированного хитозана с ионами щелочноземельных и переходных металлов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2012. – №5. – С. 42–43.

4. Петрова, Ю. С. Комплексообразование таурина с ионами металлов ПА группы / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2011». Одесса. – 2011. – Вып. 4. – Т. 38. – С. 29–31.

5. Петрова, Ю. С. Сорбционные свойства сшитых сульфоэтилированных хитозанов в аммиачно-ацетатном буферном растворе / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012». Одесса. – 2012. – Вып. 2. – Т. 9. – С. 64-67.

6. Неудачина, Л. К. Исследование устойчивости комплексов таурина с ионами металлов потенциометрическим методом / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова // Материалы VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012». Уфа-Абзаково, 2012. – С. 111.

7. Петрова, Ю. С. Влияние природы буферного раствора на извлечение ионов металлов сшитым модифицированным хитозаном / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, А. В. Бухарова, Л. К. Неудачина // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. – 2012. – Т. 1. – С. 273–275.

8. Петрова, Ю. С. Селективные свойства сшитых модифицированных хитозанов / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина, Д. А. Яременко, А. В. Бухарова // Материалы IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Красноярск. – 2012. – С. 173.

9. Петрова, Ю. С. Кинетика сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сшитым модифицированным хитозаном / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов I Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2012». Казань. – 2012. – С. 188–189.

10. Петрова, Ю. С. Влияние степени модифицирования хитозана сульфозетильными группами на его селективные свойства / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России. Москва. – 2013. – С. 141.

11. Раков, Д. А. Определение коэффициентов селективности и времени отклика новых угольно-пастовых электродов, модифицированных N-2-сульфозетилхитозаном / Д. А. Раков, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: сборник статей по материалам XII Международной заочной научно-практической конференции. Москва. – 2013 – № 12. – С. 50–57.

12. Яременко, Д. А. Изотермы сорбции переходных металлов сшитым сульфозетилированным хитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 / Д. А. Яременко, Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Материалы II Международной научно-практической конференции «На стыке наук. Физико-химическая серия». Казань. – 2014. – С. 140–145.

Методики

1. Способ определения меди в природных и питьевых водах / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов. Заявка на изобретение № 2013113764 от 27.03.2013 г.

2. Методика измерений массовой доли серебра в припоях оловянных и оловянно-свинцовых М.251.0328/01.00258/2013. – 2013 г. Свидетельство об аттестации методики выдано ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург) 12.11.2013 г.

Подписано в печать 21.04.2014 г. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 40.

Отпечатано: 620014, г. Екатеринбург ул. Шейнкмана, 57.

Центр оперативной полиграфии ООО КопиМастер